

Prédiction de réponses de capteurs chimiques

Protéger les populations contre la menace terroriste ou la pollution, lutter contre le trafic de narcotiques, sont autant de domaines où les capteurs chimiques jouent un rôle essentiel. Ces dispositifs associent un moyen de mesure physique et un matériau capable d'adsorber une molécule cible présente dans l'atmosphère. La nature chimique des composés est donc un élément primordial car elle conditionne le niveau de détection du capteur ainsi que le caractère sélectif et réversible de l'adsorption. Améliorer la connaissance des phénomènes mis en jeux et disposer d'outils de prédiction doivent permettre d'optimiser le développement de tels systèmes pour être capable de sélectionner le bon matériau *a priori* ou d'anticiper sa réponse vis-à-vis d'autres composés (interférents potentiels ou nouvelle menace). La démarche originale que nous présentons a permis de jeter les bases d'un modèle de calcul des réponses capteurs à partir de la formule chimique des composés.

P. Palmas • J. Klengenfus • D. Mathieu • P. Montmeat • L. Hairault CEA – Le Ripault
 C. Methivier • C. M. Pradier Laboratoire de réactivité des surfaces, LRC CEA/CNRS/UPMC n°1, Université de Paris VI

La recrudescence de la menace terroriste a stimulé la recherche de nouveaux moyens de détection d'explosifs ou de leurs précurseurs. Le centre CEA du Ripault, engagé dans cette voie, développe des capteurs chimiques constitués d'un dispositif de mesure tel que la microbalance à quartz (MBQ) recouvert à sa surface par un matériau sensible. Le matériau a donc le rôle essentiel d'adsorber certaines molécules (cibles) présentes dans l'air à de faibles concentrations sans être affecté par la présence d'autres composés (interférents). Savoir interpréter les phénomènes et être capable de prédire les réponses du capteur doit permettre de rationaliser la démarche de développement de tels systèmes. Notre approche s'appuie sur une analyse thermodynamique et fait appel aux méthodes de caractérisations physico-chimiques et de simulation numérique.

Mesures capteur et exploitation thermodynamique

L'aptitude d'un matériau à adsorber une molécule gazeuse (ou « analyte ») dépend de plusieurs paramètres physiques et chimiques. Pour étudier l'influence de la structure chimique qui gouverne la sélectivité, notre étude a porté sur une famille de polysiloxanes comportant une même chaîne principale mais des chaînes latérales de fonctionnalisations différentes [1]. Des MBQ recouvertes de ces différents matériaux sensibles ont été exposées à des pressions de vapeur calibrées de différents analytes. Lors d'une adsorption, la fréquence du quartz diminue, puis tend vers une valeur d'équilibre (figure 1). La variation globale ΔF est reliée à la constante de partition K de Henry de l'analyte entre la phase gaz et le liquide.

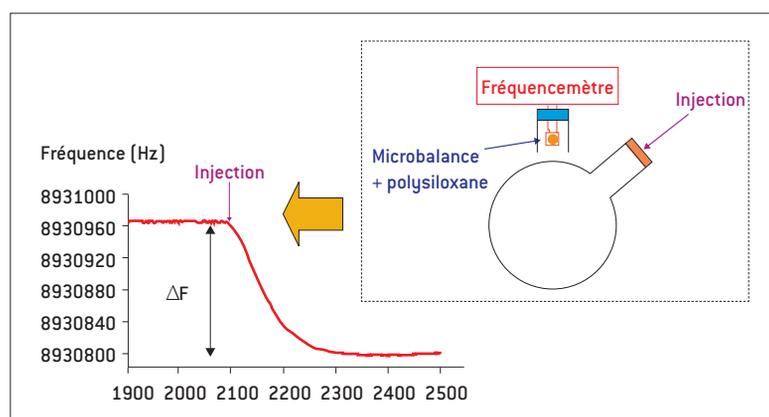
K peut être calculé en première approximation à partir de l'enthalpie libre de condensation de l'analyte ΔG_{cond} et celle de mélange en phase condensée avec le polymère ΔG_{mix} par $-RT \ln K = \Delta G = \Delta G_{cond} + \Delta G_{mix}$

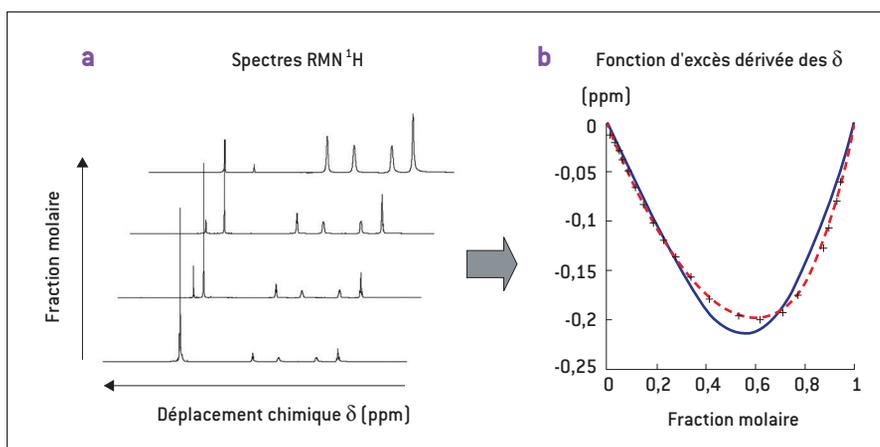
Alors que ΔG_{cond} peut être estimé à partir de données de la littérature, ΔG_{mix} est généralement méconnu. Ce terme dépend essentiellement de l'existence d'interactions intermoléculaires. Pour les capteurs réversibles, les interactions sont faibles, ce qui rend difficile la mesure de ΔG_{mix} par des méthodes classiques. La méthodologie proposée ci-après utilise la RMN du 1H de mélanges analyte/matériau sans solvant [2].

Détermination de l'enthalpie libre de mélange par RMN

Le déplacement chimique RMN, abondamment utilisé par les chimistes pour élucider la structure des molécules, est également sensible à l'existence d'interactions intermoléculaires [3]. Dans des mélanges binaires, celles-ci peuvent être étudiées en mesurant les déplacements chimiques du 1H obtenus pour plusieurs compositions. Les différences

Figure 1. Montage expérimental utilisé pour les mesures par microbalance à quartz et courbe cinétique d'adsorption enregistrée au moyen du fréquencesmètre.




Figure 2.

(a) : Spectres d'un mélange binaire obtenus pour différentes compositions; (b) : Exemple de fonction d'excès dérivée des déplacements chimiques (croix), puis ajustée selon le modèle de Wilson (courbe rouge en pointillés) ou en supposant la formation d'un complexe (courbe bleue).

obtenues résultent soit de l'évolution des caractéristiques globales du liquide, soit d'une organisation locale au voisinage des molécules. La contribution locale peut être extraite en combinant judicieusement les déplacements chimiques mesurés, puis en calculant une fonction d'excès. ΔG_{mix} s'obtient alors à partir des termes énergétiques d'interaction issus d'un ajustement des courbes selon le modèle de Wilson, plus performant qu'un modèle classique fondé sur la formation d'un complexe moléculaire (figure 2). Cette théorie relie

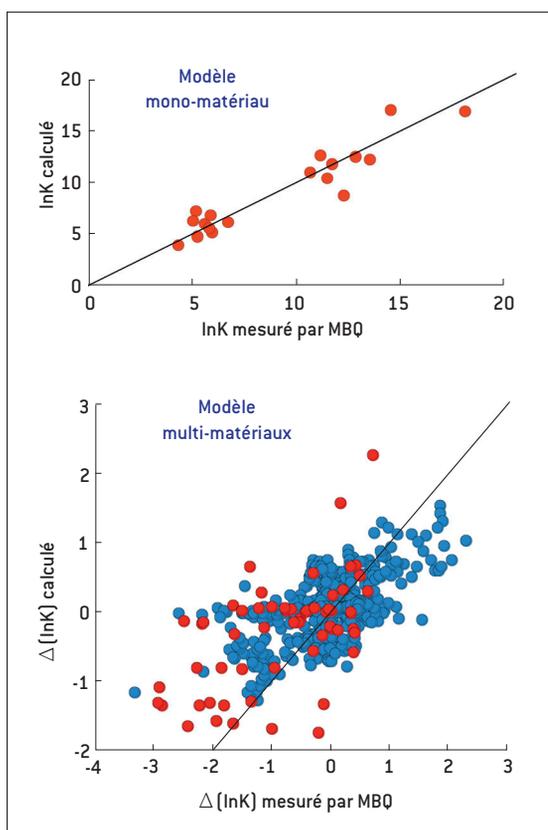
les énergies d'interaction entre molécules dans un mélange à l'existence d'un écart entre la composition globale et celle s'établissant localement au voisinage des molécules.

Construction d'un modèle et prédiction des réponses capteur

Généralement ΔG_{cond} étant très supérieur à ΔG_{mix} , les réponses MBQ d'un matériau exposé à différents analytes peuvent être calculées efficacement à partir d'équations paramétriques ne contenant que les descripteurs des analytes (figure 3). La prédiction de réponses provenant de plusieurs matériaux est en revanche plus délicate et aucun modèle n'est disponible dans la littérature.

Les mesures par RMN réalisées sur des mélanges ont servi à valider et paramétrer l'approche théorique de Hansen pour le calcul de ΔG_{mix} . On obtient ainsi une restitution globale satisfaisante des réponses relatives d'un large panel de composés (figure 3).

Figure 3. Comparaison des réponses expérimentales du capteur avec celles calculées à partir de modèles mono-matériau ou multi-matériaux. Dans ce dernier cas, seul des réponses relatives (différences de $\ln K$) sont accessibles. Les points rouges représentent les données mesurées au CEA, les points bleus celles déduites de données de la littérature [4]. La courbe en trait plein représente la droite $y = x$.



Conclusions

Une méthode RMN originale de détermination des énergies d'interaction intermoléculaire a permis de valider le calcul de l'enthalpie de mélange de deux composés par la théorie de Hansen. Ce paramètre conditionne la sélectivité de la capacité d'adsorption d'un matériau sensible. Il a servi de base pour construire le premier modèle multi-matériau de prédiction des réponses à l'équilibre de capteurs chimiques. Compte tenu des cinétiques d'adsorption au regard des contraintes opérationnelles de temps, la mesure n'est pas réalisée jusqu'à atteinte de l'équilibre. Elle peut alors être extrapolée au moyen d'une loi de diffusion de Fick.

RÉFÉRENCES

- [1] L. HAIRAUT, E. PASQUINET, B. LEBRET, « Utilisation de polymères ou de composites à base de siloxanes dans des capteurs chimiques pour la détection de composés nitrés », *Brevet FR 03, 50984* [2003].
- [2] J. KLINGENFUS, P. PALMAS, « Weak molecular associations investigated by $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy on a neat organosiloxane-solvent mixture », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13** (22), p. 10661-10669 [2011].
- [3] E. F. MOONEY, *Annual review of NMR Spectroscopy*, Academic Press, London & New York [1969].
- [4] A. HIERLEMANN, E. T. ZELLERS, A. J. RICCO, "Use of Linear Solvation Energy Relationships for Modeling Responses from Polymer-Coated Acoustic-Wave Vapor Sensors", *Anal. Chem.*, **73**, p. 3458-3466 [2001].